

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.04.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-163477

[ST.10/C]:

[JP2001-163477]

REC'D 14 JUN 2002

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

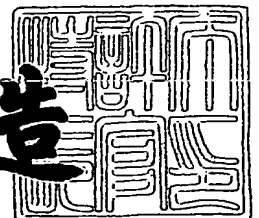
独立行政法人産業技術総合研究所

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3038678

【書類名】 特許願

【整理番号】 233-01025

【提出日】 平成13年 5月30日

【あて先】 特許庁長官

【国際特許分類】 C07F 15/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術
総合研究所つくばセンター内

【氏名】 浅川 真澄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術
総合研究所つくばセンター内

【氏名】 山西 弘子

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術
総合研究所つくばセンター内

【氏名】 清水 敏美

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

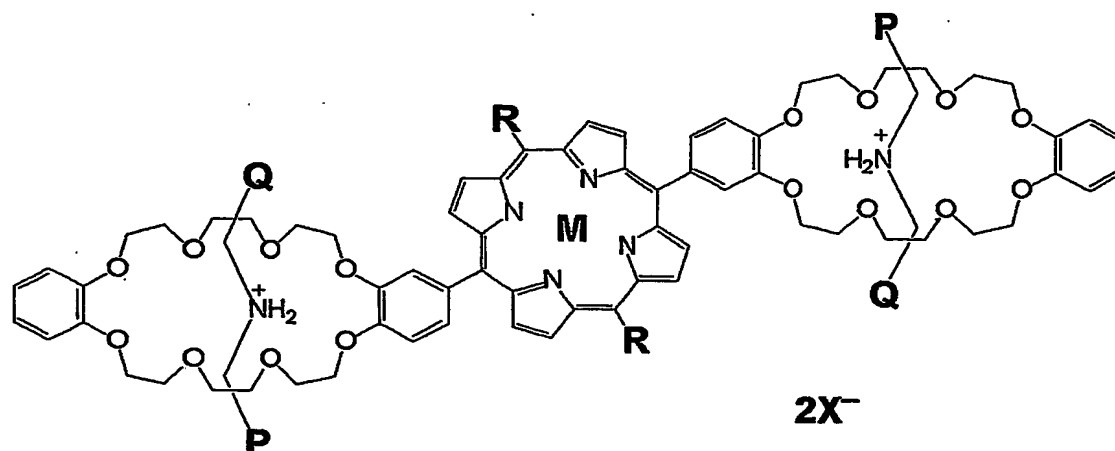
【発明の名称】

【3】 ロタキサン構造に基づくモノマー及びモノマーの製造方法、並びにポリマー及びポリマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】 (I)

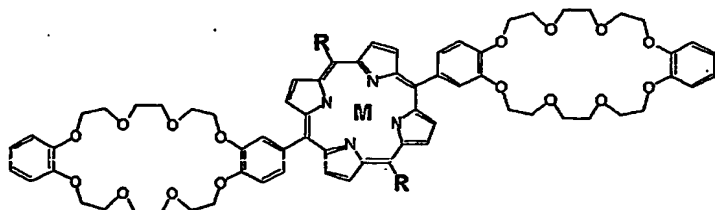


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表されるモノマー。

【請求項2】 一般式 (III)

【化2】 (III)

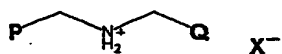


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。)

で表される化合物。

【請求項3】一般式 (IV)

【化3】 (IV)

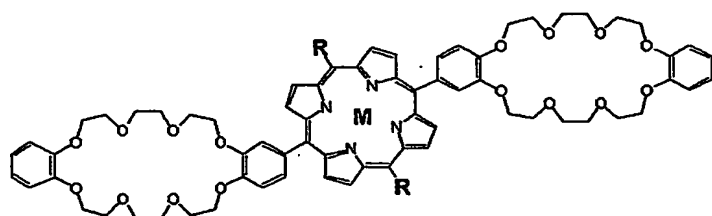


(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表される2級アンモニウム塩。

【請求項4】一般式 (III)

【化4】 (III)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。)

で表される化合物と一般式 (IV)

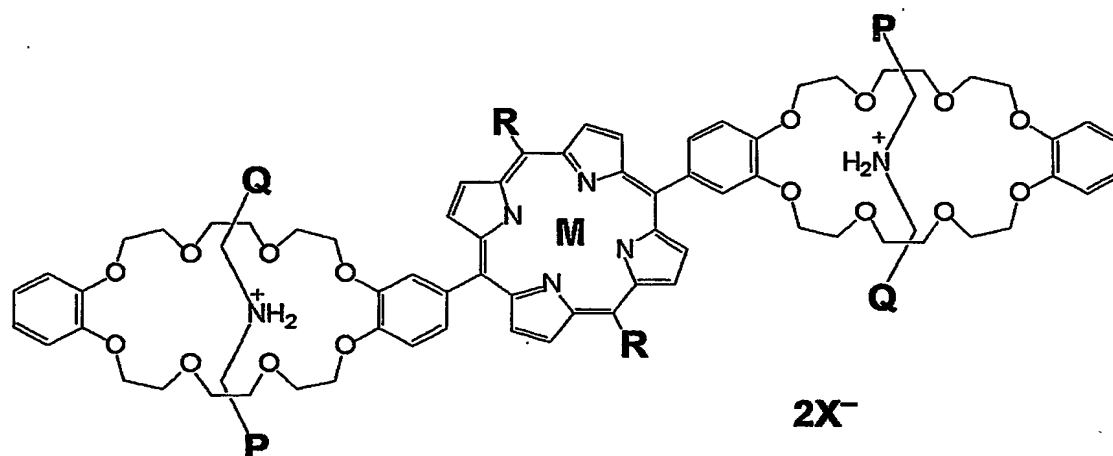
【化5】 (IV)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表される2級アンモニウム塩を、溶媒の存在下に反応させることにより、一般式 (I)

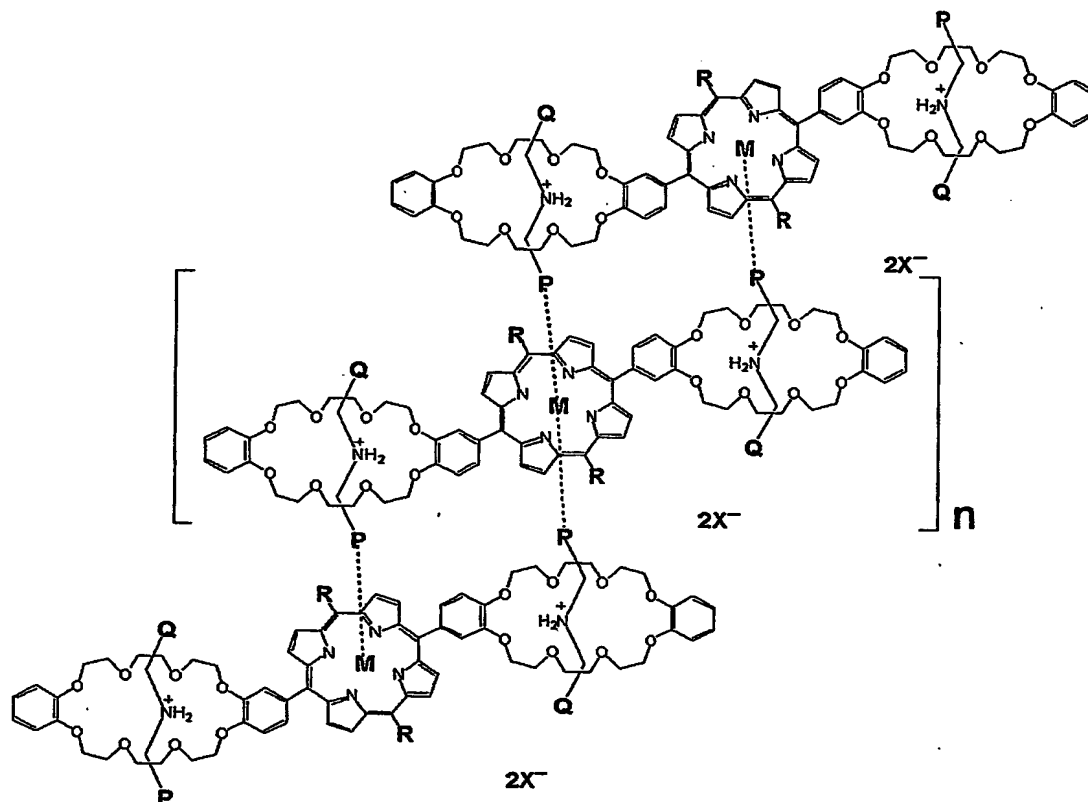
【化 6】 (I)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。) で表されるモノマーを製造することを特徴とするモノマーの製造方法。

【請求項 5】 一般式 (II)

【化 7】 (II)



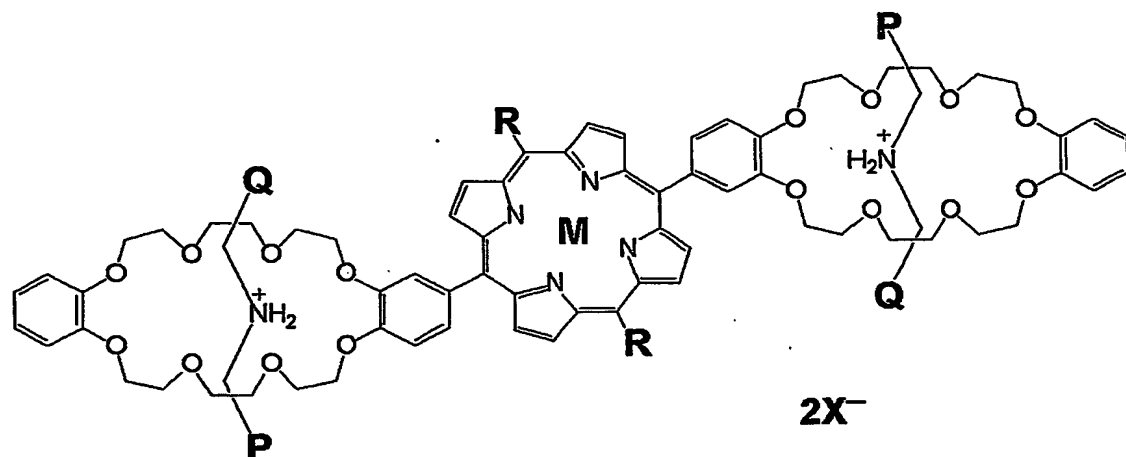
(式中、式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す。)

で表されるポリマー。

【請求項 6】

一般式 (I)

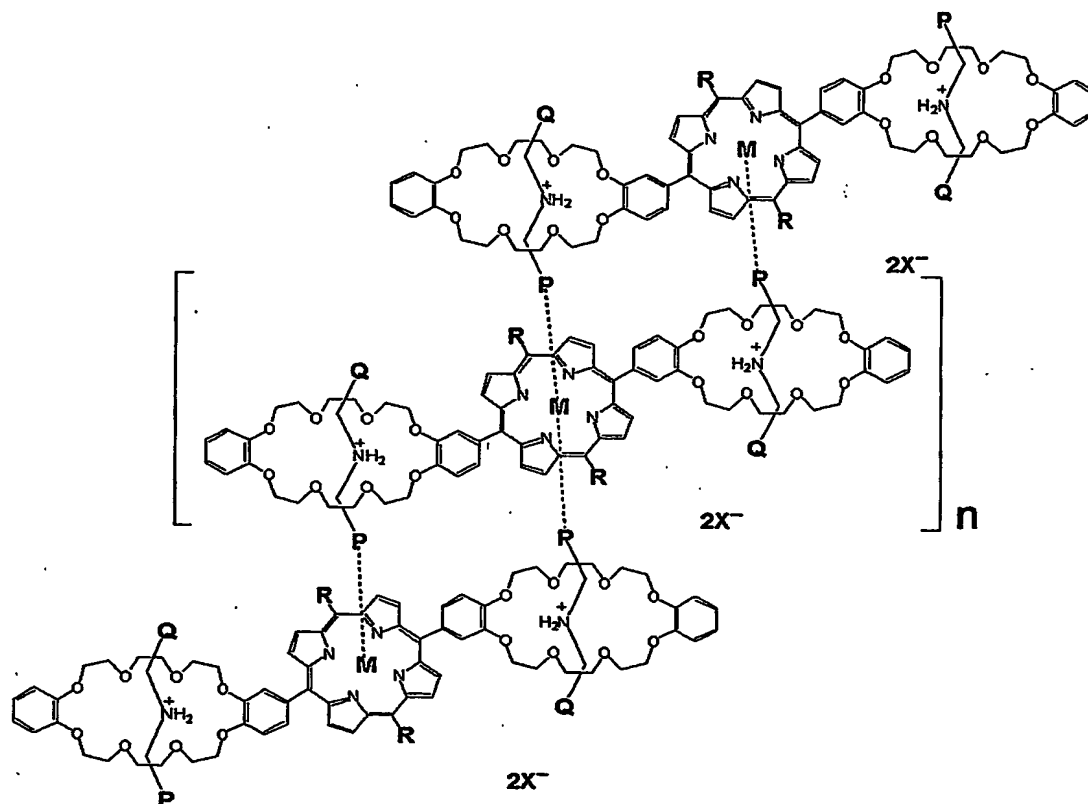
【化 8】 (I)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表されるモノマーより、一般式 (II)

【化9】 (II)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す。)

で表されるポリマーを製造することを特徴とするポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、【3】ロタキサン構造に基づくモノマー及びモノマーの製造方法、並びにポリマー及びポリマーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ごく最近になって、水素結合によって高分子化するポリマーに関する研究成果が報告されるようになってきた [「サイエンス (Science)」、第 2 7 8 巻、第 1 6 0 1 ページ、1 9 9 7 年]。

また、シリコンの固体物性に依存した半導体技術では限界があることが理論的に予見され、十数年内には技術的な限界が来ることが示されてから、にわかに電子部品としての機能を持たせるための新たな材料を探索し、利用する試みが提唱され有機分子、有機高分子の研究が行われるようになり、その応用の 1 分野としてポルフィリンを共有結合で多数つないだ分子電線の合成に関する研究報告もされている [「アンゲバンテ・ヘミー (Angewante Chemie International Edition of English)」第 3 9 巻、第 1 4 5 8 ページ (2 0 0 0 年)]。

大環状分子と棒状の分子を機械的に結合したロタキサンの合成は、ここ数年で急速な発展を遂げ、合成そのものに関する興味もたれ、本発明者らも発明を行ってきた (特願 2 0 0 0 - 7 1 2 5 2)。この分野でも、その特徴的な構造を利用した分子素子への応用に関する研究がされている [「サイエンス (Science)」、第 2 8 5 巻、第 3 9 1 ページ、1 9 9 9 年]。

大環状分子と棒状の分子を機械的に結合した形状のロタキサンを用いて電子部品を製造することは、電気、光、熱等の外部からの信号にその形状を変えることなく応答することが可能となり、ナノメータースケールで電子部品を組み立てることを考えると大きな利点である。

分子電線は電子部品間に配線しなければならない、そのためには電子部品間へ任意の長さをもった分子電線を構築することが必要であり、これまでの共有結合でつなげる方法で分子電線を作ることは非常に困難である。また、これまでロタキサンでは高分子化が困難であり、分子電線には使用することができない。

このような背景に基づき、分子電線として有望視されるポルフィリン、分子デバイスとして期待されるロタキサンを融合することによって、よりインテリジェントな分子マシンを構築することが出来るだろうと考えた。この考えをさらに発展させてロタキサンとポルフィリンの融合に非共有結合を利用することを発想するに至り、分子コンピューターの実現へ近づけることを期待して本発明者らは、有機化合物を非共有結合により高分子化することについて、取り組みを行った。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用することによりポリマーを製造するためのモノマー、及びこのモノマーより得られるポリマー並びにこれらの製造方法を提供することである。このポリマーは、分子電線材料とすることができるものであり、また、このポリマーは非共有結合により結合されているから容易に分解することができ、リサイクルすることができる、リサイクル型のポリマーである。これらの特性はいずれも今後必要となることが予想される材料であり、その新しい用途が期待出来る。

【0004】

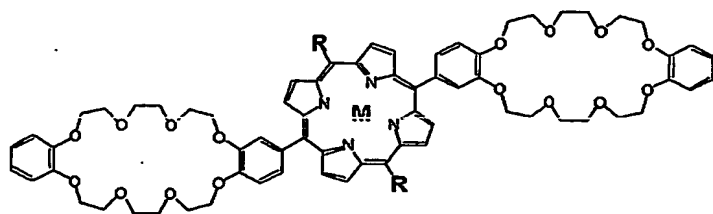
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、本発明者らが作り出した、ポルフィリン金属錯体を有するモノマーは、特定の化合物と水素結合を形成させることができ、同時にモノマー内の金属が上下方向から配位して特定の化合物を形成することができるものであり、このモノマーは前記特性を利用して高分子化することができること、その結果、非共有結合で成り立つポリマーが得られることを見いだして、本発明を完成させた。このポリマーは導電性を有するので、分子電線としての利用することができる。又、この種の導電性の特性を有することを利用するポリマーは分解することができるので、リサイクル材料として利用できる。

【0005】

本発明者らは、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用した非共有結合で成り立つポリマーを開発するために、鋭意研究を重ねた結果、以下の一般式 (II I) で表される化合物に着目した。

【化10】 (III)

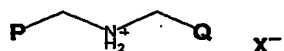


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは

脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。)

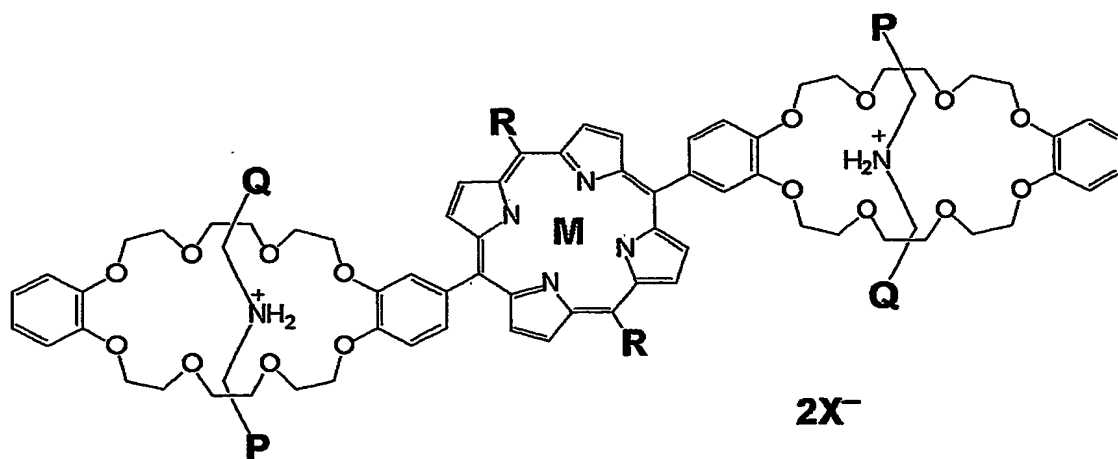
この化合物は、中心に遷移金属Mを持ち、5位と15位のメソ位にジベンゾー24-クラウン-8-エーテル、かつ10位と20位のメソ位に置換基Rを有する、新規なテトラフェニルポルフィリン型化合物であり、この化合物と、一般式(IV)

【化11】 (IV)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)で表される化合物を、反応させることにより得られる、一般式(I)で表される新規化合物

【化12】 (I)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表される化合物中のアンモニウム基が、前記化合物中のジベンゾー24-クラウン-8-エーテルと強力な水素結合を形成すること、置換基Pに含まれる窒素原子がポルフィリンの中心金属へ上下2方向から配位することを見だし、この

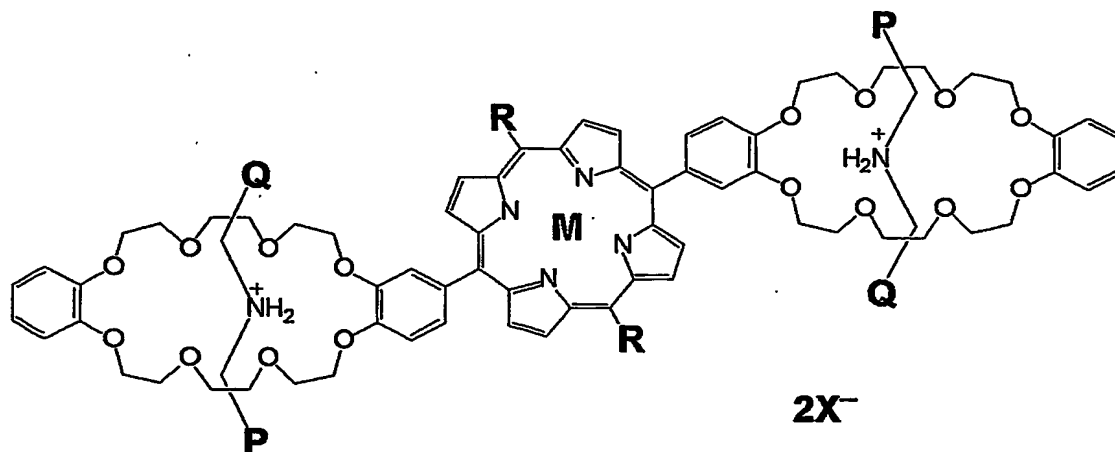
モノマーを高分子化することができることにより、本発明を完成させた。

【0006】

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 以下の一般式 (I)

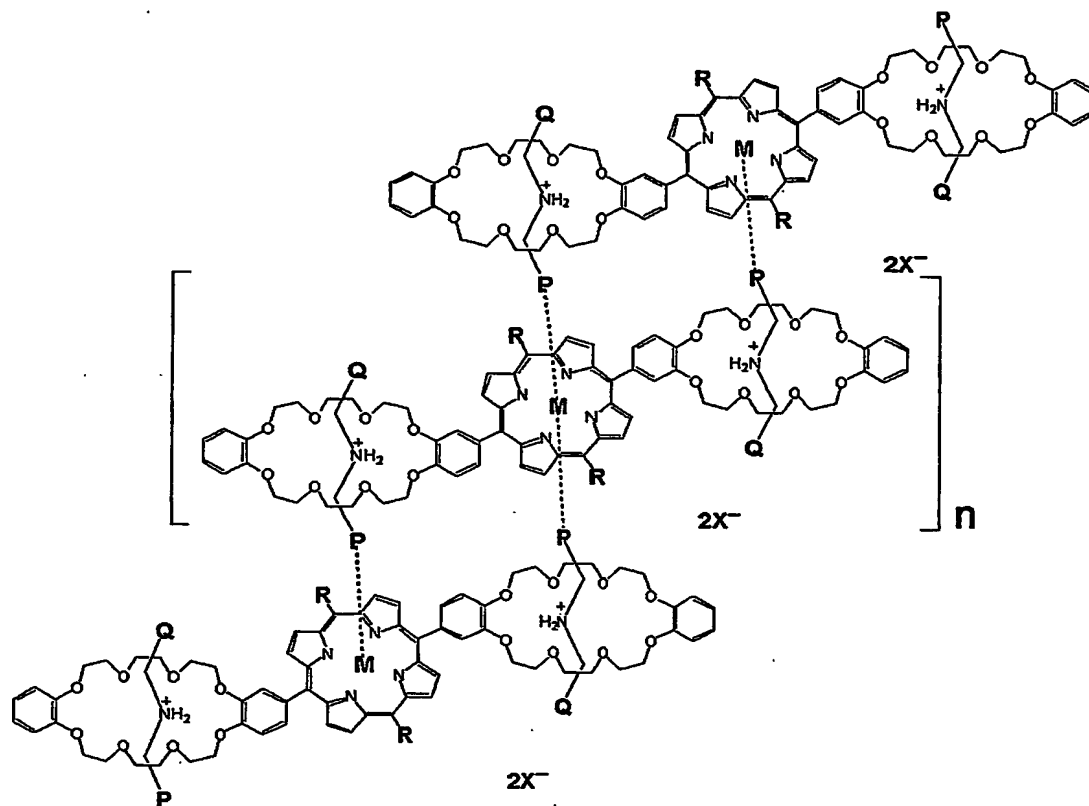
【化13】 (I)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表される金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用したモノマー及びその製造方法、並びに一般式 (II)

【化 14】 (II)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す。)

で表される窒素原子の中心金属への配位相互作用とクラウンエーテルと2級アンモニウム塩との水素結合相互作用によって構築されるポリマー及びその製造方法を提供することである。

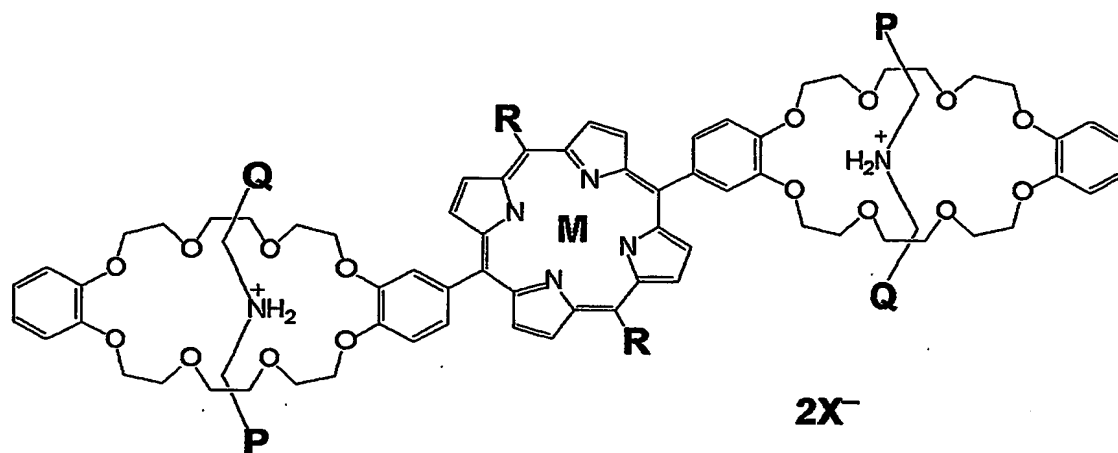
【0007】

【発明実施の形態】

本発明の、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用して、非共有結合によるポリマー化が可能な、モノマーは、下記一般式(I)で表される化学構造を有す

るものである。

【化15】 (I)



前記式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。

ただし、P、Qのどちらかは、必ずジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの内径より小さくクラウンエーテルの中心を通り抜けられる構造であること、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素、並びにこれらの炭化水素基はエーテル、エステル等から選ばれる置換基により、置換されることができ、遷移金属への置換基Pの配位を妨げることがない構造であり、Xは非極性有機溶媒への溶解性を保証する任意の陰イオン原子であることが必要である。

以上の各条件を満たすものであれば、任意の置換基をとることができる。

【0008】

さらに、具体的に、一般式(I)で表される化合物について説明する。

遷移金属Mは、周りに配置している4つの窒素原子を配位子とし、さらに2つの配位子をとり得る遷移元素である。金属としては、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、ロジウム、イリジウム、金、銀、白金を挙げることができる。

置換基Pは、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基と、直接若しくは、エステル結合、アミド結合及びエーテル結合などの結合を介して

、遷移金属に配位可能な窒素原子を末端に有する置換基と結合して形成される基である。

前記窒素原子を末端に有する置換基はアミン類であり、このアミン類は2級アルキルアミンより塩基性の低い金属配位性のアミン類である。アミン類の具体例には、ピリジル、ピリダジニル、フェニルアミン、イミダゾリル、キノリル、ピリミジル、ピロリジル、インドリル、インドリニル基である。これらの基はいずれも異性体を含むものである。例えば、ピリジル基にあっては、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジルなどの基のいずれも用いることができる。イミダゾリル基では、1-イミダゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリルなどの基のいずれも用いることができる。

脂肪族炭化水素は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素であり、炭素数1～8のものであり、具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチル、イソペンチル、n-ヘキセン、イソヘキセン、n-ヘプテン、イソヘプテン、n-オクテン、イソオクテン基である。芳香族炭化水素は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素であり、芳香族炭化水素はフェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフチレン、ナフタレニル、アントラセニル基であり、これらの芳香族炭化水素は脂肪族炭化水素により置換されていることができる。

置換基Qは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる基である。これらの炭化水素基は、直接若しくは、エステル結合、アミド結合及びエーテル結合などの結合を介して炭化水素基と結合していることができる。脂肪族炭化水素は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素であり、炭素数1～8のものであり、具体的には、メチル、エチル、プロパニル、イソプロパニル、n-ブチル、i-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、i-ヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクタン、i-オクチル、tert-オクチル基である。芳香族炭化水素は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素であり、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル

、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフタレニル、ナフタレニル、アントラセニル基である。これらの基は、脂肪族炭化水素より芳香族炭化水素を用いた方が、2級アンモニウム塩が強力にジベンゾー24-クラウン-8-エーテルと相互作用するため望ましい。

また、置換基P、Qの何れか片方はジベンゾー24-クラウン-8-エーテルの中心を通り抜けられる大きさを持つ必要がある。具体例的には、3, 5-ジメチルベンゼン、4-tert-ブチルベンゼンは、大きすぎてジベンゾー24-クラウン-8-エーテルを通り抜けることが出来ないことから、これらの置換基をP、Qの両方には用いることができない。具体的には、前記列挙されたより、分子の大きさは小さくなくてはならず、ベンゼン又はトルエンであれば用いることができる。

Rは、水素原子、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる原子又は基であればよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素であり、炭素数1～8のものであり、具体的には、メチル、エチル、プロパニル、イソプロパニル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ブタニル、i-ブタニル、tert-ブタニル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、tert-ヘキシル、n-オクチル、i-オクチル、tert-オクチルを挙げることができる。

芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素からなる基であり、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフタレニル、ナフタレニル、アントラセニル、3, 5-ジ-tert-ブチルベンジル、3, 5-ジメトキシベンジル、3, 5-ジ-オリゴエチレングリコールベンジル基である。これらの基において、分子間の水素結合を有効に働かせるためには、非極性溶媒に対して溶解性を有することが重要な要因であり、長鎖アルキル基（炭素数6～20）や長鎖アルキル基の置換したエステル、ポリアルキルエーテル鎖、tert-ブチル基で置換されたベンゼン、具体的には、tert-ブチルベンゼン、イソフタル酸ジメチル、3, 5-ジアルコキシルベンゼンが望ましい。

Xは、任意の陰イオンである。反応が非極性有機溶媒中で行われることから、

非極性溶媒中に溶解する陰イオンが好ましい。具体的には、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが望ましい。

【0009】

前記ポリマーを製造するモノマー及びそれより得られるポリマーは、いずれも文献未載の新規化合物であり、以下のようにして製造される。

下記一般式 (V) で表されるポルフィリン誘導体

【化16】 (V)

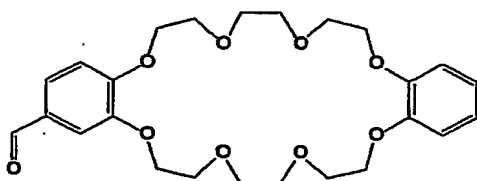


(式中の R は前記と同じ意味を持つ。)

で表されるジピロールメタン誘導体 (V) に、

下記一般式 (VI)

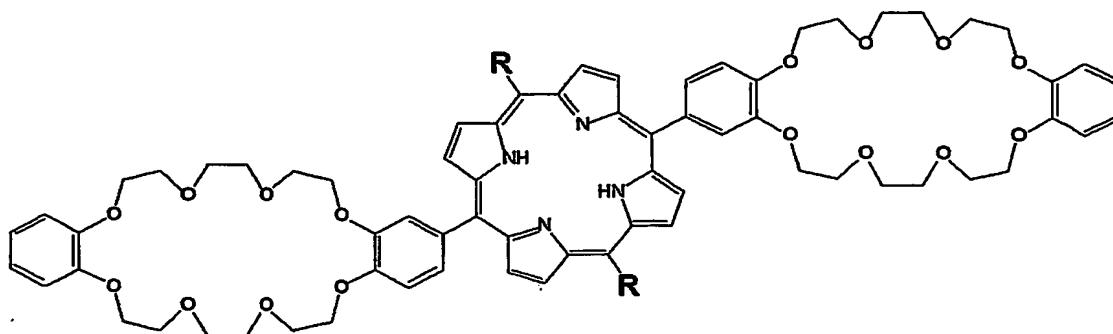
【化17】 (VI)



で表されるアルデヒド置換のジベンゾー 2 4 - クラウン - 8 - エーテル誘導体 (VI) と、ジピロールメタン誘導体 (V) を、酸触媒の存在下に、酸化剤で酸化する。

この酸触媒には、一般にプロピオン酸やトリフルオロ酢酸等が用いられる。又、酸化剤は、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - p - ベンゾキノンやクロラニル等が用いられる。以上の操作により、下記一般式 (VII)

【化18】 (VII)

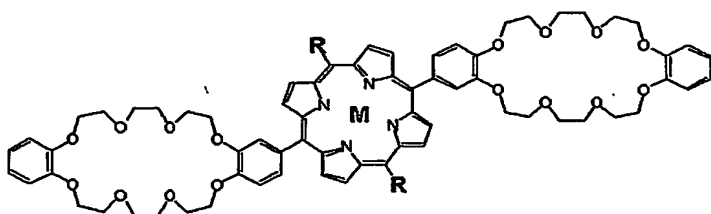


(式中のRは前記と同じ意味を持つ。)

で表される5, 15-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルジ置換ポルフィリン誘導体を合成する。

このようにして得られる前記誘導体と、遷移金属Mの酢酸塩や塩化物を反応させることにより、下記一般式 (III)

【化19】 (III)



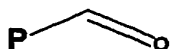
(式中のR及びMは前記と同じ意味を持つ。)

で表される5, 15-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルジ置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体 (III) を製造することが出来る。この反応は液相において溶媒を存在させて、温度10～40℃の条件下に反応させる。

【0010】

次に、2級アンモニウム塩の部分は、下記一般式 (VIII)

【化20】 (VIII)

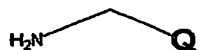


(式中のPは前記と同じ意味を持つ。)

で表されるアルデヒド誘導体 (VIII) と、

下記一般式 (IX)

【化 2 1】 (IX)

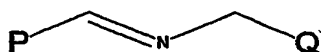


(式中のQは前記と同じ意味を持つ。)

で表される 1 級アミン誘導体 (IX) を、溶剤中 (例えば、トルエン中) で加熱することにより、脱水反応を促進させることにより、

下記一般式 (X)

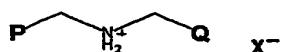
【化 2 2】 (X)



(式中の P、Q は前記と同じ意味を持つ。)

で表される P、Q 置換イミン誘導体 (X) が得られ、これを水素化ホウ素ナトリウムによって還元し、酸を加えることにより、下記一般式 (IV)

【化 2 3】 (IV)



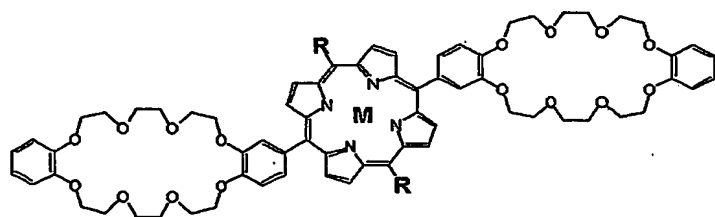
(式中の P、Q は前記と同じ意味を持つ。)

で表される 2 級アンモニウム塩を製造することが出来る。

【0 0 1 1】

前記操作により得られた下記一般式 (III)

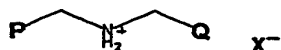
【化 2 4】 (III)



(式中の R 及び M は前記と同じ意味を持つ。)

で表される 5, 15-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルジ置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体 (III) と、前記操作で得られた下記一般式 (IV)

【化 2 5】 (IV)

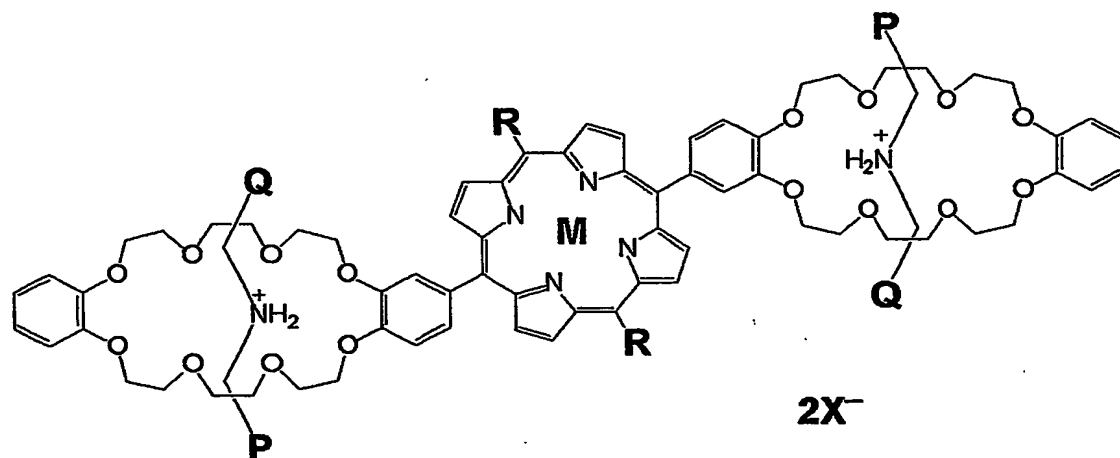


(式中の P、Q は前記と同じ意味を持つ。)

で表される 2 級アンモニウム塩を、非極性溶媒中で反応させる。

非極性溶媒には、塩化メチレンやクロロホルムといった非極性溶媒が用いられる。前記化合物を用いる割合は、(III) : (IV) = 1 : 2 の割合で、温度 10℃ ~ 40℃ で混合することにより、一般式 (I)

【化 26】 (I)

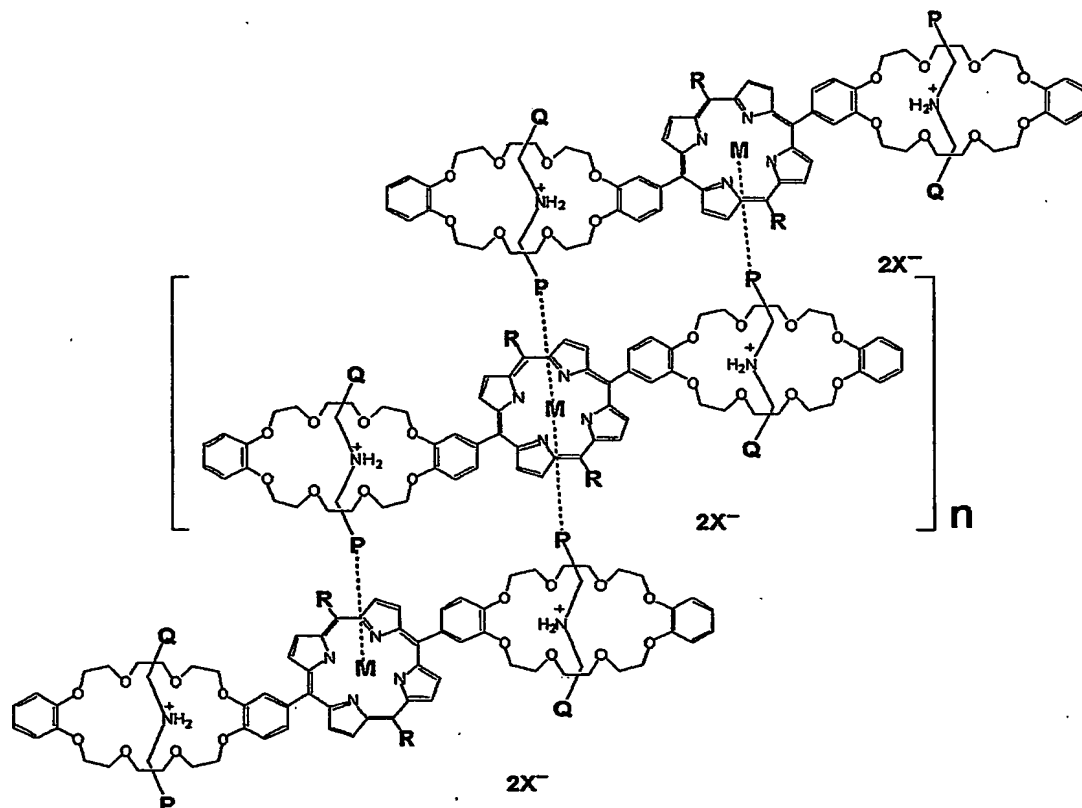


(式中、 M は4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、 P は脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、 Q は脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、 R は脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、 X は任意の陰イオン原子を表す。)

で表されるモノマーを得ることが出来る。

これと同時に一般式 (II)

【化 27】 (II)



(式中、(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す。)

で表される窒素原子の中心金属への配位相互作用とクラウンエーテルと2級アンモニウム塩との水素結合相互作用によってポリマーを得ることが出来る。

ポリマーの特性は、nの数により定まる。通常nは1以上の整数となる。一般に100程度の数のものが得られる。

【0012】

本発明で得られるポリマーは、その構造からわかるように、大きなパイ電子系をもつポルフィリンの特性を有するものである。この特性を利用すると、導電性を有するものであり、分子電線として利用することができる。

そして、このような導電性材料として利用する場合に、金属への配位や水素結合を阻害する温和な条件下で容易に構成単位のモノマーに分解することができる。したがって、リサイクルが可能な材料であるといえることができる。

【0013】

【実施例】

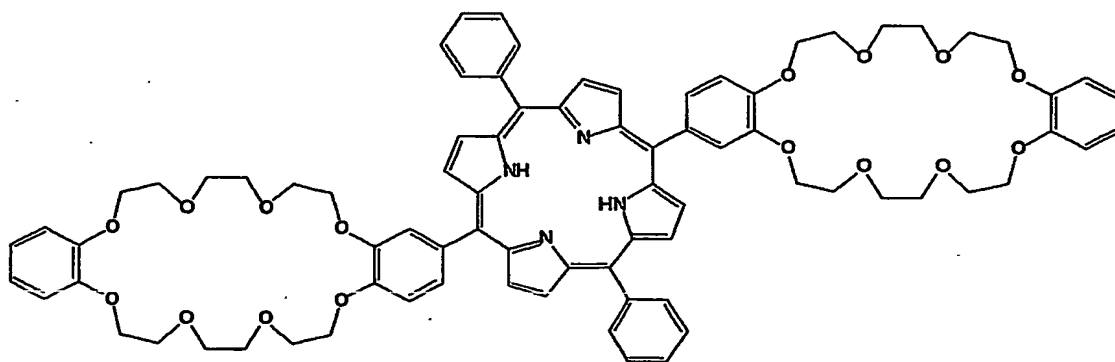
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【0014】

実施例1

アルゴン雰囲気下において、5-フェニルジピロメタン0.500g、(2.25ミリモル)と6, 7, 9, 10, 12, 13, 20, 21, 23, 24, 26, 27, -ドデカヒドロジベンゾ[b, n], [1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22]オクタオキサシクロテトラコシン-2-イルアルデヒド1.61g、(3.37ミリモル)をクロロホルム300mlに溶解し、光を遮断した状態で、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を反応溶液中で3.3mMになるように、0.125ml、(0.986ミリモル)を、シリンジを用いて加え、1時間室温で攪拌した後、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン0.393g、(1.74ミリモル)を加え1時間室温で攪拌した。反応混合物を、炭酸水素ナトリウム水溶液により洗浄後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル)で精製することにより、構造式

【化28】 (XI)



ポルフィリン誘導体 (XI) 236mg (16%) を得た。

質量分析値 (として $C_{80}H_{82}N_4O_{16}$)

計算値：1355

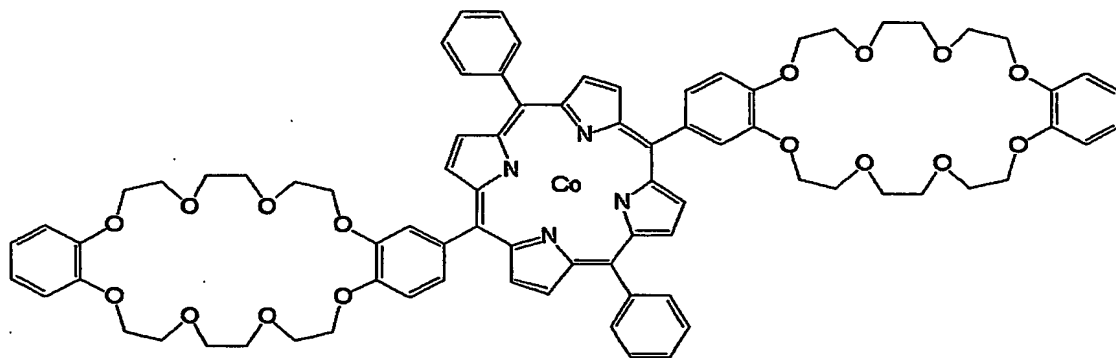
実測値：1357 (M+2H)

【0015】

実施例 2

参考例 1 で得られたポルフィリン誘導体 (XI) 75 mg (0.055 ミリモル) を 50 ml のクロロホルムに溶解した。クロロホルム溶液を環流しておき、メタノール 1 ml に溶解した酢酸コバルト 19 mg (0.076 ミリモル) をゆっくり加えていった。1 時間環流した後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、クロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製し、さらに塩化メチレン-メタノール混合溶液から再結晶することにより構造式

【化 29】 (XII)



で表されるポルフィリン誘導体 (XII) 37 mg (47%) を得た。

質量分析値 (として $C_{80}H_{80}CoN_4O_{16}$)

計算値：1412

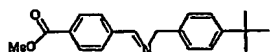
実測値：1435 (M+Na)

【0016】

実施例 3

4-ホルミル安息香酸メチル 1.1 g (6.4 ミリモル) と、4-tert-ブチルベンジルアミン 1.0 g (6.4 ミリモル) を塩化メチレン 100 ml 中で、トリエチルアミン 10 ml と無水硫酸マグネシウム 2.32 g (10 ミリモル) を加え加熱環流 10 時間行い、固体をろ別した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製することにより構造式

【化30】 (XIII)



で表されるエステル誘導体 (XIII) 1.6 g (78%) を得た。

質量分析値 ($C_{20}H_{23}NO_2$ として)

計算値: 309

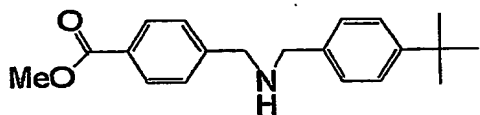
実測値: 309

【0017】

実施例4

実施例3で得られたエステル誘導体 (XIII) 1.5 g (4.8ミリモル) をメタノール100 ml に加温溶解する。この溶液に、水素化ホウ素ナトリウム1 g (26ミリモル) 加えて、室温で10時間攪拌した。得られた反応溶液に2M塩酸水溶液50 ml を加え溶媒を留去した後に、これに8M水酸化ナトリウム水溶液100 ml を加える。この水溶液をクロロホルム100 ml で抽出し、得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒留去することで、構造式

【化31】 (XIV)



で表されるエステル酸誘導体 (XIV) 1.4 g (90%) を得た。

質量分析値 ($C_{20}H_{25}NO_2$ として)

計算値: 311

実測値: 311

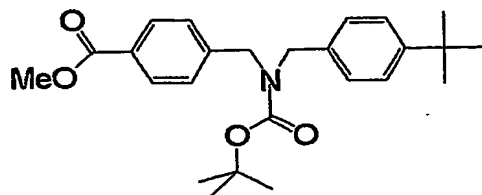
【0018】

実施例5

実施例4で得られたエステル酸誘導体 (XIV) 1.2 g (3.9ミリモル) をクロロホルム50 ml に溶解し、ジ-tert-ブチルジカルボネート0.85 g (3.9ミリモル) とジメチルアミノピリジン5 mg (0.4ミリモル) を加え5時間攪拌した。反応溶液を2M塩酸水50 ml と蒸留水50 ml で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル/ヘキサン) で精製することにより、構

造式

【化 3 2】 (XV)



で表されるエステル誘導体 (XV) 1.5 g (93%) を得た。

質量分析値 ($C_{25}H_{33}NO_4$ として)

計算値: 411

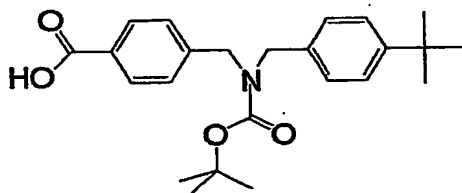
実測値: 411

【0019】

実施例6

実施例5で得られたジエステル誘導体 (XV) 1.2 g (2.9ミリモル) をメタノール 50 ml に溶解し、これに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml 加えて、3 時間加熱攪拌した後、溶媒を半分にまで留去した。これに塩酸を加えて pH 2 に調整して析出した白色固体を濾過することにより、構造式

【化 3 3】 (XVI)



で表されるジカルボン酸誘導体 (XVI) 1.0 g (90%) を得た。

質量分析値 ($C_{24}H_{31}NO_4$ として)

計算値: 397

実測値: 397

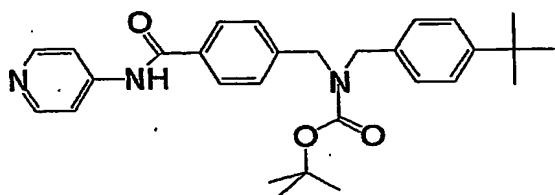
【0020】

実施例7

実施例6で得られたカルボン酸誘導体 (XVI) 1.0 g (2.5ミリモル) と、4-アミノピリジン 270 mg (2.8ミリモル) をジメチルホルムアミド 5

0 ml に溶解し、そこに 3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン 490 mg (3.0 ミリモル) を加えた。溶液を、20℃ に冷却し、攪拌しつつ、N-エチル-N'-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド 0.55 ml (3.0 ミリモル) を加える。反応混合物を室温で 6 時間攪拌した後、過剰の冷水を加えて生成物を沈殿させる。沈殿物をろ取り乾燥することにより、構造式

【化 34】 (XVII)



で表されるアミド誘導体 (XVII) 1.0 g (84%) を得た。

質量分析値 ($C_{29}H_{35}N_3O_3$ として)

計算値: 473

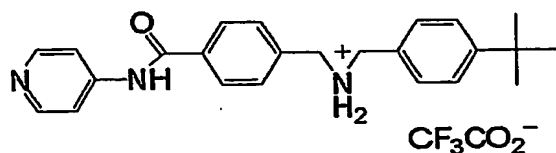
実測値: 473

【0021】

実施例 8

実施例 7 で得られたアミド酸誘導体 (XVII) 1.0 g (2.1 ミリモル) に、トリフルオロ酢酸 10 ml を加え室温で 1 時間攪拌した。トリフルオロ酢酸を減圧留去することにより、構造式

【化 35】 (XVIII)



で表されるピリジル基を持つ 2 級アミン誘導体 (XVIII) 980 mg (95%) を得た。

質量分析値 ($C_{26}H_{27}F_3N_3O_3$ として)

計算値: 486

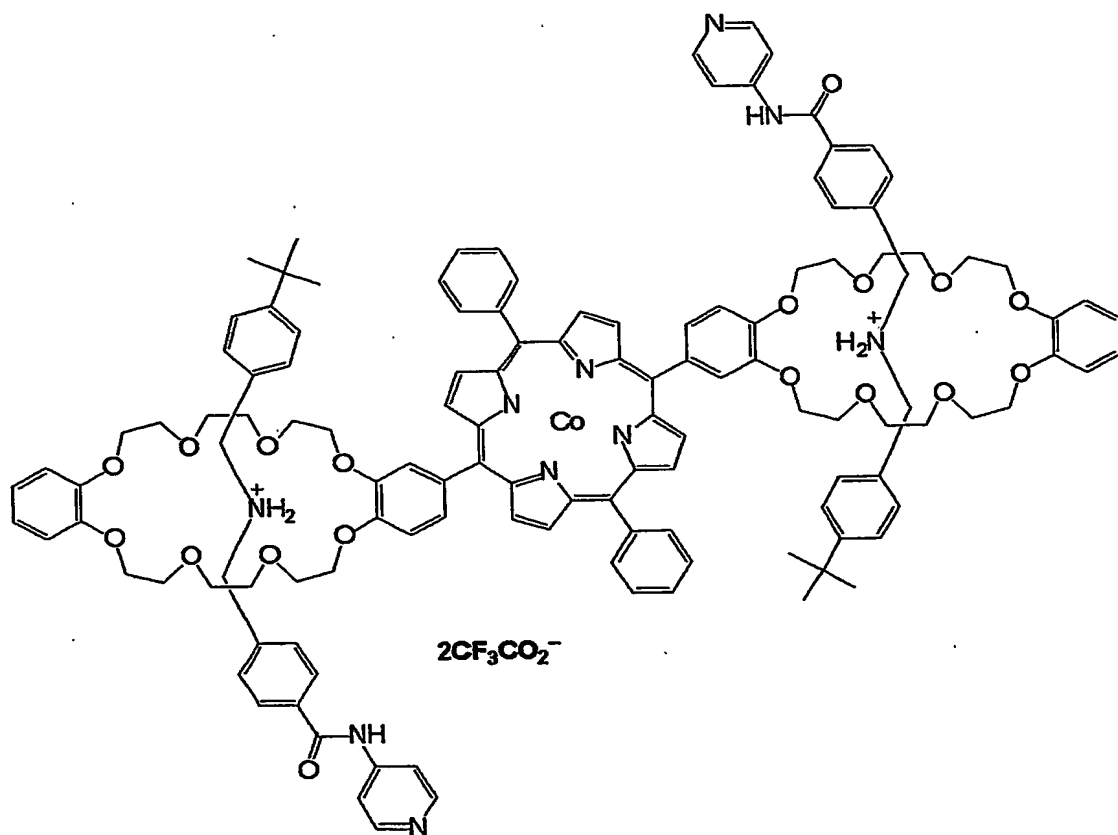
実測値: 486

【0 0 2 2】

实施例 9

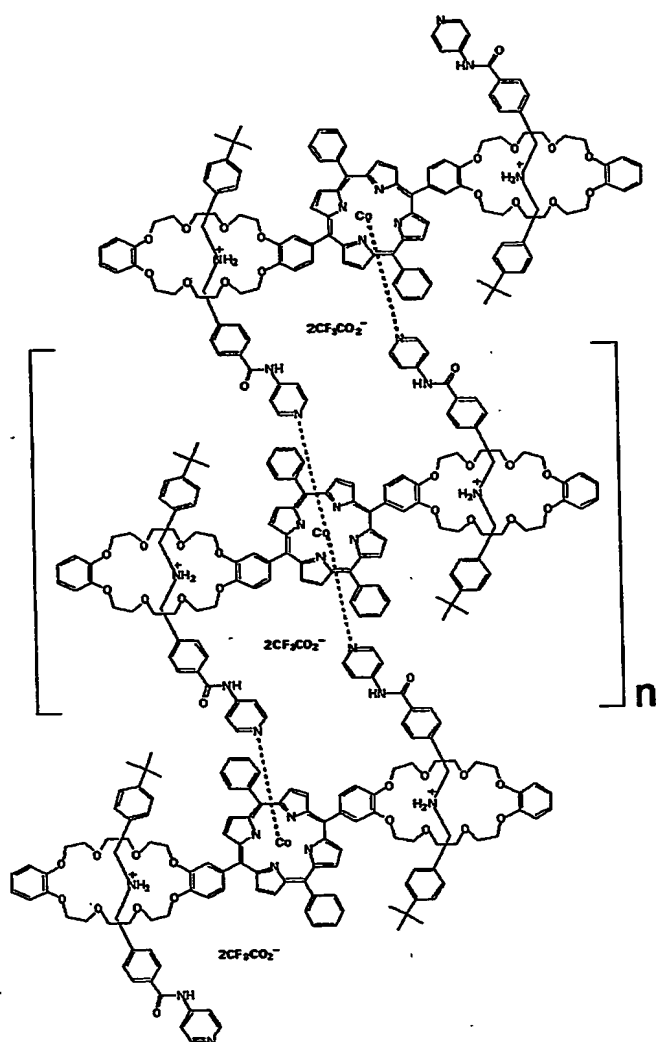
実施例 2 で得られたポルフィリン誘導体 (XII) 5 mg (3.5 ミクロモル) と実施例 8 で得られたピリジル基を持つ 2 級アミン誘導体 (XVIII) 4.4 mg (7.0 ミクロモル) をクロロホルムに溶解することで、

【化 3 6】 (XX)



で表されるモノマー (XX) が生成すると同時に

【化 37】 (XXI)



で表される金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用したポリマー (XXI) の生成を確認した。n の数は 100 であった。

質量分析値 (モノマーユニットを $C_{132}H_{136}CoF_5N_6O_{22}$ として)

計算値 : 2387

実測値 : 2387、4774、7161、9548、11935

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、従来全く知られていない有機化合物の新しい概念に基づく技術によって、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用してポリマーを製造することができるモノマーを製造することが出来る。

このモノマーを用いて、高分子化することにより、自発的な集合によりポリマーを得ることが出来る。本発明のポリマーは、外的環境を制御することにより容易に分解出来ることから、リサイクル型グリーンポリマーとして利用可能である。また、このポリマーを構成しているポルフィリン環のパイ電子共役を利用することによって分子コンピューターの構成部品である分子素子の基礎となる分子電線材料としての利用が期待出来る。

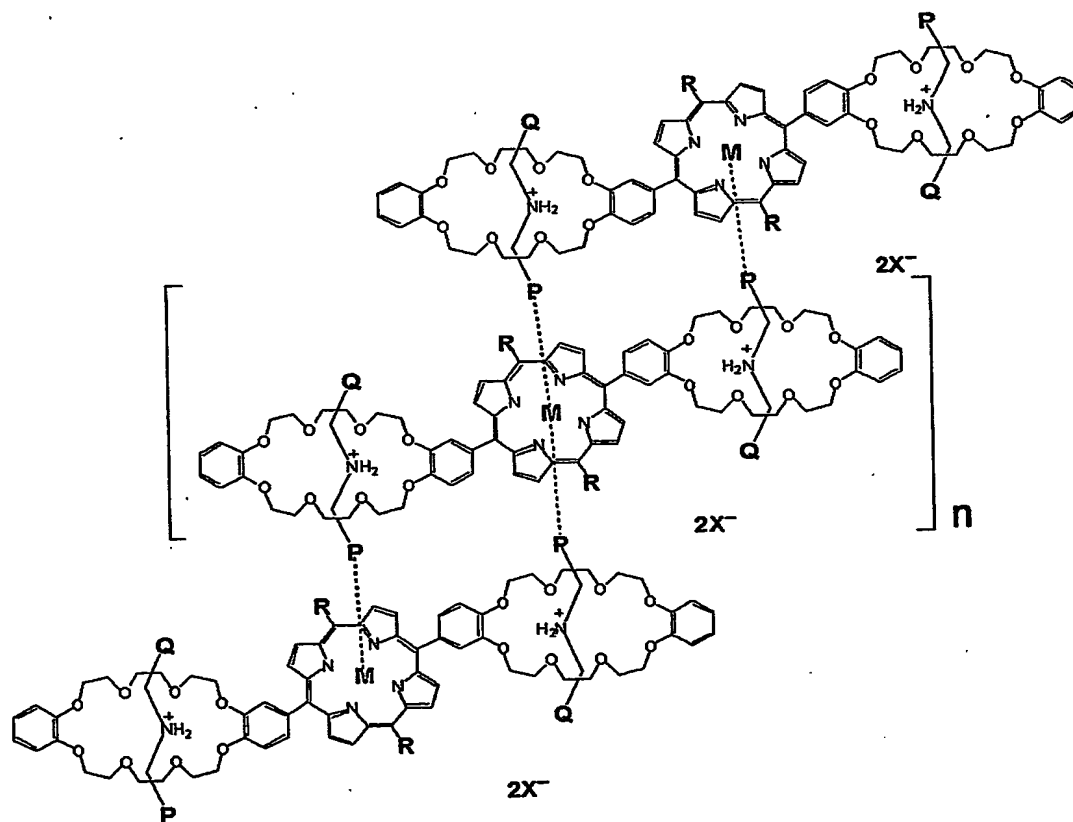
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子電線材料とすることが期待できる、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用した、ポリマーを製造するためのモノマー、及びこのモノマーより得られるポリマーの提供である。また、このポリマーは非共有結合による結合を利用するので、容易に分解してリサイクルすることができる、リサイクル型のポリマーとしての用途が期待出来る。

【解決手段】 金属配位相互作用と水素結合相互作用によりポリマーとすることが出来る、モノマー及び下記 (I) による表されるポリマーそ及びその製造方法

【化1】 (I)



(式中、Mは2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは金属へ配位可能な窒素原子を末端に持つ炭化水素基を表し、Qは、炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素から選ばれる基を表し、Xは陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す。)

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所